



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 12 10 (P. 234171)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 10 25

Opis patentowy opublikowano: 1986 04 15

Int. Cl.³ C07C 69/96
C07C 68/04
//C08G 63/62

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Gabriel Rokicki

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

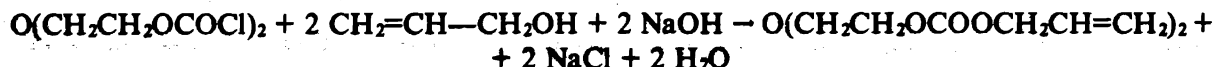
Sposób wytwarzania bis(allilowęgłanu) glikolu dwuetylenowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bis(allilowęgłanu) glikolu dwuetylenowego monomeru stosowanego do wyrobu przezroczystych, usieciowanych odlewów, wykazujących bardzo dobre własności optyczne, odporność na zarysowanie, ścieranie, a także charakteryzujących się dobrą odpornością chemiczną. Monomer ten był jednym z pierwszych monomerów allilowych wytworzonych w dużej skali i mającym znaczenie handlowe.

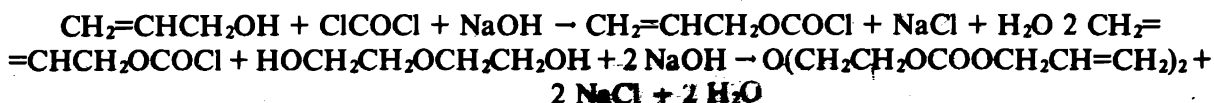
Znane są dwa podstawowe sposoby otrzymywania bis(allilowęgłanu) glikolu dwuetylenowego, obydwa z udziałem procesu fosgenowania. W jednym sposobie otrzymuje się najpierw dwuchloromrówczan glikolu dwumetylenowego



a następnie dwuchloromrówczan glikolu dwuetylenowego poddaje się reakcji z alkoholem allilowym w obecności wodorotlenku sodowego



W drugim sposobie w pierwszym etapie otrzymuje się chloromrówczan alkoholu allilowego, który następnie poddaje się reakcji z glikolem dwuetylenowym w obecności wodorotlenku sodowego



Estryfikację prowadzi się dodając roztwór zasady do intensywnie mieszanego chloromrówczanu i alkoholu. W mieszaninie poreakcyjnej oddziela się otrzymany monomer od roztworu soli, suszy i ponownie filtruje.

Bis(allilowęglan) glikolu dwuetylenowego poddaje się polimeryzacji wolnorodnikowej i otrzymuje się usieciowany, utwardzony materiał. Ponieważ monomer dwuallilowy jest relatywnie mało reaktywny, wymaga stosowania około 3% inicjatora. Jako inicjator stosuje się nadtlenu dwuwęglan dwuizopropylu (IPP) oraz nadtlenek benzoilu. Otrzymane polimery są bezbarwne i przezroczyste, a poza tym są odporne chemicznie, odporne na ścieranie i zarysowanie, co wyróżnia je z grupy innych tworzyw o dużym współczynniku przepuszczalności światła. Polimery allilowe służą jako materiał do otrzymywania szkielec optycznych, soczewek, płaskich płyt przezroczystych absorbujących promieniowanie UV i IR.

W przedstawionych powyżej sposobach wytwarzania bis(allilowęglanu) glikolu dwuetylenowego szczególnie uciążliwy ze względu na bezpieczeństwo pracy jest proces fosgenowania (otrzymywania chloromrówczanu), w którym stosuje się silnie toksyczny gazowy fosgen.

Okazało się, że niedogodności tej można uniknąć prowadząc proces syntezy bis(allilowęglanu) glikolu dwuetylenowego sposobem według wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na reakcji soli metalu alkalicznego glikolu dwuetylenowego z gazowym dwutlenkiem węgla, a następnie reakcji z halogenkiem allilu w obecności dwutlenku węgla i czynników kompleksujących kationy metali alkalicznych takich, jak etery koronowe lub poliglimy.

Sól metalu alkalicznego glikolu dwuetylenowego otrzymuje się w reakcji równomolowej ilości grup hydroksylowych glikolu dwuetylenowego i metalu alkalicznego w tetrahydrofuranie lub w reakcji glikolu dwuetylenowego z wodorotlenkiem metalu alkalicznego stosując benzen jako czynnik azeotropujący z układu tworzącą się wodę. Właściwą reakcję prowadzi się w reaktorze ze stali kwasoodpornej, gdzie najpierw do mieszaniny soli metalu alkalicznego glikolu, czynnika kompleksującego kationy i rozpuszczalnika wprowadzono CO_2 , po 15 minutach dodawano pożądaną ilość halogenku allilu i powtórnie doprowadzano dwutlenek węgla pod ciśnieniem $(4,9\text{--}9,8) \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Mieszaninę poreakcyjną przemycano wodą i oddestylowano rozpuszczalnik. Korzystną solą metalu alkalicznego jest sól potasowa.

Sposób według wynalazku eliminuje uciążliwy proces fosgenowania i zastępuje fosgen tanim i szeroko dostępnym dwutlenkiem węgla, poza tym zastępuje alkohol allilowy tańszym i łatwiej dostępnym chlorkiem allilu. Monomer allilowy wytworzony sposobem według wynalazku nadaje się do otrzymywania soczewek, płyt i innych szkielec optycznych w procesie polimeryzacji lub kopolimeryzacji z innymi monomerami, takimi jak metakrylan metylu lub styren.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. W reaktorze stalowym pojemności 60 cm^3 umieszczono w atmosferze azotu $5,7 \text{ g}$ ($0,031 \text{ mola}$) soli potasowej glikolu dwuetylenowego, $0,5 \text{ g}$ eteru koronowego 18-crown-6 oraz 25 cm^3 benzenu. Do reaktora doprowadzono przez około 10 minut dwutlenek węgla pod ciśnieniem $9,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, a następnie dodano $9,5 \text{ g}$ ($0,12 \text{ mola}$) chlorku allilu i ponownie doprowadzono dwutlenek węgla pod ciśnieniem $9,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Reaktor umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Następnie po ochłodzeniu i wypuszczeniu nadmiaru CO_2 mieszaninę poreakcyjną odsączono od osadu KCl i przemyto niewielką ilością wody. Z warstwy organicznej oddestylowano benzen i nadmiar chlorku allilu, a następnie właściwą frakcję bis(allilowęglanu) glikolu dwuetylenowego w temperaturze $160^\circ\text{C}/266 \text{ Pa}$. Otrzymano $7,0 \text{ g}$ monomeru allilowego.

Przykład II. Proces prowadzono analogicznie, jak w przykładzie I z tym, że jako halogenek allilu stosowano bromek allilu w ilości $11,0 \text{ g}$ ($0,09 \text{ mola}$). Otrzymano $7,3 \text{ g}$ monomeru allilowego.

Przykład III. Proces prowadzono analogicznie, jak w przykładzie II z tym, że jako czynnik kompleksujący kationy stosowano poliglim 600 w ilości $1,0 \text{ g}$. Otrzymano $6,2 \text{ g}$ monomeru allilowego.

Przykład IV. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zamiast soli dwupotasowej glikolu dwuetylenowego stosowano sól dwusodową glikolu dwuetylenowego w

ilości 4,7 g (0,031 mola), a jako czynnik kompleksujący kationy sodowe stosowano eter koronowy 15-crown-5 w ilości 0,6 g. Otrzymano 3,5 g monomeru allilowego.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania bis(allilowęgłanu) glikolu dwuetylenowego, **znamienny tym**, że sól metalu alkalicznego glikolu dwuetylenowego poddaje się reakcji z dwutlenkiem węgla, a następnie reakcji z halogenkiem allilu w obecności dwutlenku węgla i czynników kompleksujących kationy metali alkalicznych takich, jak etery koronowe lub poliglimy.